WS21 Name .....

Matrikelnr.....

Spektroskopie 2 (NMR)
WS 2021 Klausur

14.12.2021

Frage 1: (7 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{13}ClS_2$.

DBÄ = $1 + \frac{1}{2}(22 - 13 - 1) = 5$

1. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (3 P)

2. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die aromatischen Protonen. (incl. allen Kopplungskonstanten.) (4 P)

$J_{bd} = 7{,}8\,Hz$

$J_{dc} = 8\,Hz$

$J_{bc} = 1\,Hz$

$J_{ac} = 2\,Hz$

$J_{ab} = 1{,}7\,Hz$

WS21
~~SS2019~~

1,9Hz
7,8Hz
8Hz
7,9Hz
CHCl3
a
b
1Hz
1,7Hz
c
2Hz
1Hz
d
g
R
f1 (ppm)

Aromat
CDCl3
R
f1 (ppm)

Frage 2: (11 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_8H_7BrO_2S$. DBÄ = 1 + ½(16 − 7 − 1) = 5

Hinweis: Es handelt sich um ein Sulfid.

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (3 P)

−COOH (1, a)
−CH2 (7f)
−S−
Br

HMBC 1→f, 2→f

2. Ordnen Sie alle Signale so gut wie möglich zu.

3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

4. Ordnen Sie alle Signale zu. (7 P)

1
b
1
c
1
d
1
e
7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15 7.10
f1 (ppm)
d
c
R_1
R_2
e
b
1
a
1
1
2
f
13.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0
f1 (ppm)

2
3
4
5
2x
6
138 137 136 135 134 133 132 131 130 129 128 127 126 125 124 123 122 121
f1 (ppm)
COOH
1
2
3
4 5
6
7
175 170 165 160 155 150 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30
f1 (ppm)

b
c
d
e
7.00 7.05 7.10 7.15 7.20 7.25 7.30 7.35 7.40 7.45 7.50 7.55 7.60 7.65 7.70 7.75 7.80
f1 (ppm)
7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15 7.10
f2 (ppm)

b-e-c-d

b
c d
e
f
7
6
5
4
3
2
f2 (ppm)
f1 (ppm)

b
c d
e
f
6
5
4
3
2
1
f2 (ppm)
f1 (ppm)

Frage 3: (12 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{14}H_{18}O_4$.

$DBA = 1 + \frac{1}{2}(28 - 18) = 6$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (4 P)

2x $-\underset{1}{C}OO-$

2x $O-\underset{4a}{CH_2}-\underset{7b}{CH_2}-C\equiv\underset{3d}{CH}$

2x $\underset{5c}{CH_2}-\underset{6e}{CH_2}$

2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

3. Erklären Sie stichpunktartig, warum Sie Ihre Fragmente so zusammengesetzt haben. (4 P)

1H: Signal b + d : $3H_2$ – Kopplung → Fernkopplung – bei ca 2 ppm → Alkin

Signal an 4,2 ppm → O sitzt dran

HMBC : 1 → c, e, a

4. Warum sind die Protonen-Signale c und e so unschön? Man erkennt keine Kopplung. Erklären Sie genau. (3 P)

Signale höherer Ordnung

CC' C'' C''' EE' E'' E'''

WS 21
~~SS2019~~

Fernkopplung

O-CH2 ——— CH2-C≡CH
a b d

→ kleine Aufspaltung → Fernkoppl

-CH2 - CH2-
c e

a
b
c
d
e
7
6
5
4
3
2
f1 (ppm)
f2 (ppm)

a
b
c
d
e
7
6
5
4
3
2
1
f1 (ppm)
f2 (ppm)

Frage 4: (10 Punkte)

1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (6.5 P)

2. Begründen Sie, wie Sie die Signale a und b zugeordnet haben. (3.5 P)

HMBC 4 → c $^3J_{CH}$
HSQC 4 → b
2a muß andere CH-Gruppe zwischen 2N sein

1
2
3
4
5
6
7
160 158 156 154 152 150 148 146 144 142 140 138 136 134 132 130 128 126 124 122 120 118 116 114 112 110 108 106 104 102
f1 (ppm)

a
b
c
d
e
f
8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0
f2 (ppm)
5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5
f1 (ppm)

a
b
c
d
e
f
7df
5c
4b
2a
f2 (ppm)
f1 (ppm)

a
b
c
d
e
f
$^1J_{CH}$
f2 (ppm)
f1 (ppm)

Frage 5: (17 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{18}H_{16}F_3IO_2$.

Grundgerüst:

1. An diesem Grundgerüst hängen 4 Reste. Bestimmen Sie die Reste? (4 P)

OMe 13e $-CH<^{CH_3}_{CH_3}$ 14f 15g CF_3 10 I

2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (4 P)

S. O.

3. Ordnen Sie die Protonen-Signale a – d zu. (2 P)

4. Füllen Sie für alle quartären Kohlenstoffe folgende Tabelle aus: (7P)

C	H	$^xJ_{CH}$
1	a	3J
1	b	3J
2	b stark	3J
	d schw	2J
2	e	3J
3	b stark	3J
	d schw	2J
	f	2J
3	g	3J
4	c	3J
6	a	3J
8	d	3J
12	b schw	2J
	d stark	3J

12 f 3J
10 c 3J

e
OCH3
f
CH
CH3
CH3
g
a
b
c
d
e
f
g
2
1
2
1
3
6
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
f1 (ppm)

CF3
x = 10
4
5
6
7
8
9
x
x
x
x
141
140
139
138
137
136
135
134
133
132
131
130
129
128
127
126
125
124
123
122
121
120
f1 (ppm)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
f1 (ppm)

a
b
c
d
e
f
g
f2 (ppm)
f1 (ppm)

a
b
c
d
e
f
g
f2 (ppm)
f1 (ppm)
7 a
5 b
9 c
11 d
13 e
14 f
15 g
quart.
1, 2, 3, 4
6, 8, 12

W.S.C.H.
SS2019

a
b
c
d
e
f
g
15
14
13
12
11
9
7
5
3
2
1
1a,1b
2d
2e
3f
3g
f2 (ppm)
f1 (ppm)

a
b
c
d
x
9
8
7
6
5
4
f2 (ppm)
f1 (ppm)

Frage 6: Theorie (13 Punkte)

1. Geben Sie jeweils an, ob die Protonen der Methylengruppen zueinander (Markierung x) zueinander homotop, enantiotop oder diastereotop sind. (2 P)
   Hinweis: Im Zeitmittel liegt der 5-Ring flach in der Papierebene.
2. Geben Sie jeweils an, ob die Methylengruppen (Markierung o) zueinander homotop, enantiotop oder diastereotop sind. (2 P)
3. ~~Bestimmen Sie jeweils das Spinsystem der Protonen~~. (2 P)

Anzahl Signale

4. Wenn Sie ein 2dimensionales Spektrum vor sich haben, auf der einen Achse ein ^{1}H- auf der 2. Achse ein ^{13}C-Spektrum. Wie können Sie entscheiden, ob es sich um ein HSQC oder HMBC handelt? Ist die Entscheidung eindeutig? Begründen Sie (2 P)

HSQC

Bereich, in dem Signale kommen
Cquart. : kein Signal

HMBC : im gesamten Spektrum Signale
arom C kann aliph. H mit $^{3}J_{CH}$ koppeln
Cquart kann Signal zeigen

5. Welche Möglichkeiten gibt es, das Signal-Rausch-Verhältnis eines Spektrums zu verbessern. Nennen Sie 4 Möglichkeiten. (4 P)

Anzahl Scans erhöhen
MHz von Gerät "
Substanz menge "
Multiplika. von FID mit e-Fkt.

6. Warum ist es notwendig, das NMR-Röhrchen auf eine bestimmte Höhe zu füllen. Nennen Sie je einen Grund, warum man nicht zu viel bzw. zu wenig Lösungsmittel verwenden sollte. (1 P)

homogenes Magnetfeld

Meßbereich
Spule im Magnet

zu viel: Substanz wird verdünnt

zu wenig: Homogenität gestört, da Übergang Lösung-Luft